Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Elektrolyten mittels der Lufthermometer — Nullmethode

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

ROBERT SCHWETZKE

aus Drossen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231.

386

Referenten: Prof. Dr. A. Wehnelt
Prof. Dr. M. v. Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Prinzip der Methode 5

B. Die Apparatur 6

I. Das Elektrolytgefäß 6

1. Material und Bau 6

2. Der Wärmeaustausch 8

3. Eichung 13

II. Die Energiemessung 14

III. Die Stromquellen 15

IV. Der Thermostat 16

V. Die Lösungen 16

C. Ausführung und Auswertung einer Messung 16

D. Genauigkeitsbetrachtung 21

I. Fehlerquellen 21

II. Fehlergrenzen 21

E. Die Versuchsergebnisse 22

F. Nebenbeobachtungen 25

G. Schlußbemerkungen 27

H. Zusammenfassung 27

Literaturverzeichnis 29

A. Prinzip der Methode.

In einer 1932 erschienenen Arbeit (1) gibt A. Deubner eine Übersicht über die experimentellen Methoden, die zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten bei Hochfrequenz dienen können. Er ergänzt diese durch zwei neue kalorimetrische Methoden, die den Vergleich der hochfrequenten Leitfähigkeiten zweier bei Niederfrequenz gleichleitender Elektrolytlösungen gestatten. Auf die eine dieser Methoden soll in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen werden.

Die der Deubnerschen Arbeit entnommene schematische Figur 1 zeigt das Elektrolytgefäß, das aus zwei parallel geschalteten, genau gleich gebauten Teilen besteht: der hohlzylindrische Elektrolytraum jedes dieser beiden Teile wird an den Enden von ringförmigen Elektroden E begrenzt. Er umschließt je ein dünnwandiges Reagenzglas R. Die Innenräume der beiden Reagenzgläser sind mit einem kleinen Differentialmanometer DM zu einem Differential-Luftthermometer vereinigt und können außerdem mittels eines Hahnes direkt miteinander verbunden werden. Die eine Seite des Versuchsgefäßes enthält die zu untersuchende, die andere die fast gleichleitende Vergleichs-

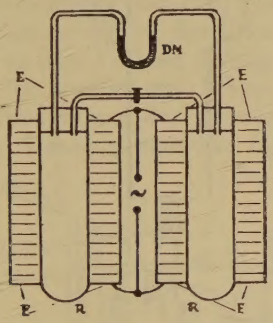


Fig. 1.

lösung. Die Methode gestattet also wie die Mehrzahl der übrigen nur Relativmessungen. Abgesehen vom Differentialmanometer befindet sich das Elektrolytgefäß in einem Thermostaten. Der ballistische Ausschlag dieses Manometers, den die Joule'sche Wärme eines kurze Zeit (1—3 sec.) fließenden Stromes hervorruft, wird mit einem Mikroskop abgelesen. Die Differenz der Ausschläge, die auf die gleiche dem System zugeführte Energie beim Anlegen von hoch- und niederfrequenter Wechselspannung bezogen wird, liefert den gesuchten Effekt (s. w. u.).

B. Die Apparatur.

I. Das Elektrolytgefäß.

1. Material und Bau.

Im Laufe der orientierenden Versuche stellte sich heraus, daß wegen des Wärmeaustausches (s. B. I. 2.) das Elektrolytgefäß äußerst symmetrisch sein muß. Außerdem ist aus früheren Arbeiten bekannt, daß bei Hochfrequenz bedeutende dielektrische Verluste auftreten können. Deshalb wurde beim Bau besonders des letzten Versuchsgefäßes sehr darauf geachtet, daß nicht nur die Maße (Länge, Durchmesser, Wandstärken) der beiden Seiten, sondern auch das Material möglichst gleich waren. Es wurden nur benachbarte Teile eines Glasrohres zur Herstellung der äußeren bzw. der inneren Wandungen verwendet. Die beiden Hohlzylinder erhalten zum Einfüllen der Lösungen je zwei röhrenförmige Ansätze, die nach oben gebogen sind (Fig. 2), so daß ihre Öffnungen aus der Thermostatenflüssigkeit herausragen können. Die als Luftthermometer dienenden Reagenzgläser werden, weil von ihnen die Geschwindigkeit des Wärmeausgleichs zwischen dem Elektrolyten und ihren Innenräumen im

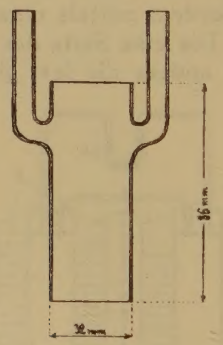


Fig. 2.

wesentlichen abhängt, ziemlich dünnwandig (höchstens 0,5 mm) gewählt. Je ein kleiner Wattebausch am Boden der Luftthermometer verringert den direkten Temperaturaustausch des Luftraums mit dem Thermostaten. Korkstopfen, die doppelte Durchbohrung haben, bilden den oberen Verschluß. Mittels Glasröhrchen und Gummischlauch werden die beiden Luftthermometer einmal direkt, das andere Mal über das Differentialmanometer miteinander verbunden. Die direkte Verbindung kann durch einen kleinen Quetschhahn aufgehoben werden. Als Flüssigkeit für das Manometer (Kapillar-U-Rohr etwa 4 cm hoch und 0,4 mm im Lichten) wurde 96 prozentiger Äthylalkohol verwendet. Die Elektroden wurden aus Nickelblech

hergestellt und mit feinem Schmirgel poliert. Ihre Form zeigt Fig. 3 (1/2 natürliche Größe). Die Verwendung von Platin, mit dem eins der Versuchsgefäße ausgestattet wurde, erübrigt sich. Bei den untersuchten dünnen Lösungen wurde keine merkliche Veränderung der (niederfrequenten) Leitfähigkeit im Laufe mehrerer Tage beobachtet.

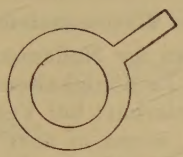


Fig. 3.

Um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Nickel zu verhindern, blieb das Meßgefäß stets mit dem Elektrolyten bzw. destilliertem Wasser gefüllt. So konnte die gut spiegelnde Metalloberfläche weit über ein Jahr erhalten werden. Die mit Chromschwefelsäure gereinigten Glasteile und die Elektroden wurden mit weißem Siegellack zusammengekittet. Auch die Lufthermometer wurden damit abgedichtet. Nach längerem Gebrauch zeigte sich, auch bei Hartglas, eine allmähliche Verunreinigung der inneren Wände des Elektrolytraumes, die daran zu erkennen war, daß die Glasoberfläche von Wasser nicht mehr gleichmäßig benetzt wurde. Eine fast konzentrierte Lösung von Schmierseife in destilliertem Wasser, die völlig klar erscheint, hat sich in dem Fall zur Reinigung gut bewährt. Natürlich ist ein intensives Nachspülen mit Wasser nötig, besonders weil der Siegellack der Kittfugen von der Seifenlösung angegriffen wird. Das für die endgültige Messung benutzte Gefäß zeigt Fig. 4. Eine

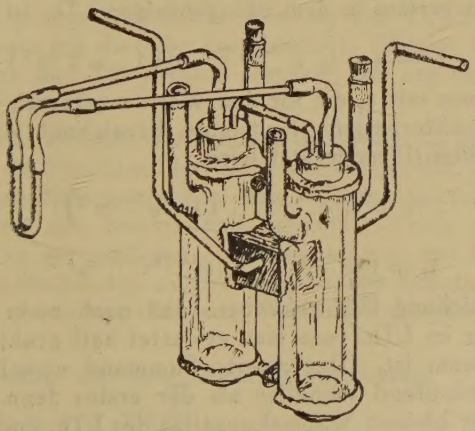


Fig. 4.

feste Verbindung seiner beiden gleichgebauten Teile erfolgt durch die Ansätze der Ringelektroden (Fig. 3) und die Klemmschrauben, die gleichzeitig als Stromzuführung dienen. Außerdem ist zwischen die Elektrolytzylinder ein kleiner Holzklotz eingekittet. Seine Durchbohrung hält einen passend gebogenen Glasstab, an dem das Gefäß im Thermostaten hängt.

2. Der Wärmeaustausch.

Bei den Versuchen waren die Nullausschläge des DM, die einem bestimmten Verhältnis der Leitfähigkeiten der beiden Seiten entsprachen, zwar gut reproduzierbar; bei Veränderung dieses Verhältnisses aber, besonders dann, wenn es sehr nahe 1 war, zeigten sich auffallende qualitative Unterschiede der Ausschläge (die weiter unten beschrieben werden), die wir anfänglich auf Undichtigkeiten der Luftthermometer (im folgenden LTh. genannt), Strömungen in den Elektrolyträumen oder dergleichen glaubten zurückführen zu müssen und die den Bau mehrerer verschieden dimensionierter Elektrolytgefäße veranlaßten.

Die richtige Erklärung für diese Beobachtungen findet man, wenn man sich den zeitlichen Temperaturverlauf in den LTh. durch genauere Rechnung klarmacht: Ein kurzer Stromstoß möge in dem einen Elektrolytraum eine Temperaturerhöhung t_0 hervorgerufen haben. Setzen wir die Gültigkeit des Newtonschen Abkühlungsgesetzes voraus, so können wir für ein bestimmtes Volumenelement, z. B. für die dem LTh. benachbarte Schicht, das Abklingen auf die Thermostatentemperatur (die hier der Einfachheit halber gleich Null angenommen) durch die Funktion

$$\text{(I)} \qquad t_E = t_0 e^{-\varkappa_1 \tau}$$

geben (τ die Zeit, $\varkappa_1$ eine diesem Elektrolytraum eigene Konstante). Der Temperaturverlauf in dem dazugehörigen LTh. ist mit

$$t_L = t_E - t_E\, e^{-\varkappa_2 \tau} = t_E\left(1 - e^{-\varkappa_2 \tau}\right)$$

anzusetzen, worin mit $\varkappa_2$ die für den Wärmeaustausch Elektrolytraum zum LTh. charakteristische Konstante bezeichnet wird. Wenn für t_E obige Funktion (I) eingesetzt wird:

$$t_L = t_0 e^{-\varkappa_1 \tau} \cdot \left(1 - e^{-\varkappa_2 \tau}\right)$$

$$\text{(II)} \qquad t_L = t_0 e^{-\varkappa_1 \tau} - t_0 e^{-(\varkappa_1 + \varkappa_2)\tau}\,.$$

Die letzte Gleichung läßt erkennen, daß nach einer gewissen Zeit die Temperatur im LTh. (wie man erwartet hat) praktisch gleich der im Elektrolytraum ist. (Der zweite Summand verschwindet wegen $\varkappa_1 + \varkappa_2 \gg \varkappa_1$ bedeutend schneller als der erste; denn die Konstante $\varkappa_2$ ist wegen der kleinen Wärmekapazität des LTh. und seiner dünnen Wandungen viel größer als $\varkappa_1$ anzusetzen.) Außerdem läßt sich leicht

zeigen, daß das Maximum der Temperatur in dem LTh. praktisch unabhängig von der anfänglichen Temperaturerhöhung im Elektrolyten immer um dieselbe Zeit (vom Augenblick des Stromschlusses aus gerechnet) eintritt, wenn, wie bei unseren Versuchen, die Geschwindigkeit der Energiezufuhr durch den Stromstoß sehr groß gegenüber den Temperaturausgleichsgeschwindigkeiten ist. Nach den Regeln der Differentialrechnung ergibt sich nämlich:

$$\text{(III)} \qquad \tau \text{ (für } t_L = \text{max.)} = \frac{\log (1 + \varkappa_2/\varkappa_1)}{\varkappa_2}$$

ein Wert, der t_0 nicht enthält.

Hat nun die andere Seite des Meßgefäßes genau die gleichen Konstanten des Wärmeausgleichs (der gewünschte Idealfall), und ist durch den Stromschluß (wegen der etwas verschiedenen Leitfähigkeit) die Temperaturerhöhung t_0' im Elektrolytraum eingetreten, so kann man für den zeitlichen Temperaturverlauf in dem zu dieser Seite gehörigen LTh. die der Gleichung (II) analoge

$$\text{(IV)} \qquad t_L' = t_0' e^{-\varkappa_1 \tau} - t_0' e^{-(\varkappa_1 + \varkappa_2)\tau}$$
$$= t_0' e^{-\varkappa_1 \tau} \cdot \left(1 - e^{-\varkappa_2 \tau}\right)$$

ansetzen. Gleichung (III) beweist auch, daß das Maximum der Temperatur in diesem LTh. mit dem im anderen zeitlich zusammenfällt.

Der Unterschied zwischen den Temperaturen bzw. den Drucken der beiden LTh., den das DM anzeigt, ist hier durch die Differenz der Gleichungen (IV) und (II) gegeben:

$$\text{(V)} \qquad t_L - t_L' = (t_0 - t_0') \cdot e^{-\varkappa_1 \tau} \cdot \left(1 - e^{-\varkappa_2 \tau}\right) .$$

Der zeitliche Gang des DM ist also, wie vorstehende Gleichung (V) zeigt, im Falle idealer Symmetrie wie der der LTh., speziell wird auch das Maximum um dieselbe Zeit erreicht. (Wegen der Proportionalität von Druck und Temperatur ersparen wir uns die Angabe des Druckes.)

Nicht so leicht aus den Gleichungen abzulesen ist der Verlauf der Druckdifferenz als Funktion der Zeit, wenn man für das Meßgefäß nicht mehr ideale Symmetrie bez. des Wärmeausgleichs (paarweise genaue Gleichheit der Konstanten) annimmt. Trotz der in dieser Hinsicht beim Bau verwendeten Sorgfalt muß man mit Unterschieden von einigen Promille bei den sich entsprechenden Konstanten rechnen, die z. B. durch etwas verschiedene Wandstärken oder dgl. hervorgerufen werden.

Es sind folgende vier Möglichkeiten vorhanden:

1. $\varkappa_1 > \varkappa_1'$, $\varkappa_2 > \varkappa_2'$; 2. $\varkappa_1 > \varkappa_1'$, $\varkappa_2 < \varkappa_2'$;
3. $\varkappa_1 < \varkappa_1'$, $\varkappa_2 > \varkappa_2'$; 4. $\varkappa_1 < \varkappa_1'$, $\varkappa_2 < \varkappa_2'$,

wenn wir von der Gleichheit eines Konstanten-Paares absehen (die gestrichenen Werte beziehen sich auf die eine, die ungestrichenen auf die andere Seite des Meßgefäßes). Diese wirken sich verschieden aus, je nachdem ob durch das Verhältnis der beiden Elektrolytwiderstände $t_0 > t_0'$ oder $t_0 < t_0'$ ist. Wie sehr die „DM-Kurven" der einzelnen Fälle voneinander abweichen, sieht man deutlich, wenn man sich jeweils zunächst die beiden „LTh.-Kurven" und dann ihre Differenz aufzeichnet.

1. Beispiel: In den Fig. 5 a, b ist das für den Fall 4.) $x_1 < x_1'$, $x_2 < x_2'$ ($t_0 > t_0'$, Kurve I für ungestr., Kurve II für gestr. x) durchgeführt worden. Die Konstanten sind willkürlich und der Deutlichkeit halber wesentlich voneinander unterschieden ($x_1 : x_1' = 2 : 3$, $x_2 : x_2' = 1 : 2$) gewählt worden. Das Beispiel ist insofern interessant, weil der DM-Ausschlag (Fig. 5 b Kurve I) auf eine größere Leitfähigkeit der Seite hinzudeuten scheint, für die Temperaturkurve II gilt (obwohl gerade umgekehrt $t_0 > t_0'$).

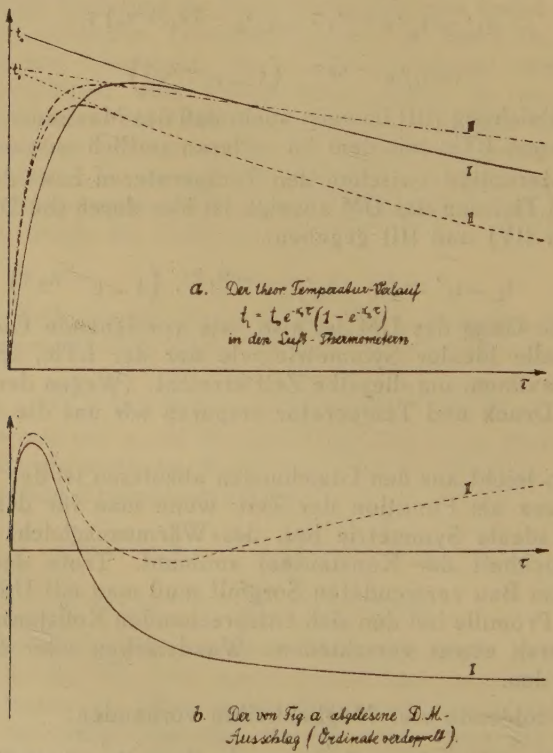


Fig. 5.

2. Beispiel: Die Kurve III der Fig. 5 a stellt den Fall dar, daß $\varkappa_1 > \varkappa_1'$, während $\varkappa_2 < \varkappa_2'$ (wie vorher). Als Differenz mit der Kurve I von 5 a erhält man die DM-Kurve II (Fig. 5 b): Der Meniskus des DM steigt zu einem Maximum an, geht zurück durch die Ruhelage zu einem Extremwert auf der anderen Seite, wandert noch einmal durch die Nullage, kehrt zum dritten Male um (nicht mehr dargestellt) und nimmt asymptotisch die Ausgangslage wieder ein.

Die Null-Ausschläge des DM, die in großer Anzahl bei verschiedenem Leitfähigkeitsverhältnis der beiden Elektrolyträume genauestens (Stoppuhr) aufgenommen wurden (meistens bis zur zehnten Minute nach dem Stromstoß), konnten nach den vorstehenden Überlegungen gut gedeutet werden. Je weiter sich das Verhältnis der Elektrolytwiderstände von 1 entfernt (z. B. schon bei einer Verschiedenheit von 2—3 %), um so schlechter kann man natürlich die Asymmetrie des Wärmeausgleichs am DM-Ausschlag erkennen. Grobe „künstliche" Veränderung einer der vier Konstanten, die den Temperaturaustausch bestimmen, z. B. Umwicklung des einen Elektrolytzylinders mit Bindfaden, hatten eine Änderung der DM-Kurve in erwartetem Sinne zur Folge. Es ergab sich also die Möglichkeit, so die gewünschte Symmetrie herzustellen. Am wichtigsten ist, wie die oben besprochenen Wärmeausgleichskurven erkennen lassen, dafür zu sorgen, daß der Austausch Elektrolytraum — Lufthermometer auf beiden Seiten genau gleich schnell erfolgt. Diese Aufgabe ist nicht leicht durchzuführen, weil die notwendige Änderung sehr klein ist und durch wiederholte Messungen quantitativ bestimmt werden muß. Es wurde versucht, dem einem LTh. durch Ausspülen mit Aether, in dem Paraffin gelöst worden war, eine etwas dickere Wand zu geben. Der entstandene Paraffinüberzug wurde, weil er zu langsam die letzten Reste des Aethers abgab, nicht fest. Aus ähnlichen Gründen wurden auch die Versuche mit Siegellack und Schellack, in Spiritus gelöst, aufgegeben.

Am einfachsten erschien es, in das eine Reagenzglas eine dünne Papiereinlage zu tun, die auch, wenn man sie durchlöcherte, leicht quantitativ zu verändern war. Wie man bei der Größe des vorher beobachteten „Pseudo"-DM-Ausschlages kaum erwarten konnte, stellte selbst ein großmaschiges Netz von ein paar schmalen Papierstreifen auf der inneren LTh.-Wand eine zu große Verminderung der Wärmedurchlässigkeit dar, als daß die Angleichung an das andere LTh. dadurch erzielt wurde. Es trat vielmehr ein beträchtlicher „Pseudo"-Ausschlag in der entgegengesetzten Richtung auf. Schließlich blieb ein ganz schmaler Streifen von nur ungefähr 7,5 mm^2 Fläche (d. i. $\approx 1{,}5$ ‰ der Wandfläche, die das LTh. vom Elektrolytraum trennt) übrig, mit dem die Symmetrie des „inneren" Wärmeausgleichs genügend erreicht wurde. (Ein doppelt so langer Papierstreifen erwies sich noch deutlich als zu groß.) Fig. 6 zeigt den

Unterschied zwischen dem ursprünglichen und dem auf diese Weise korrigierten DM-Ausschlag[1]).

Das eine der Kriterien, die eingangs dieses Abschnitts für ideale Symmetrie des Wärmeausgleichs angegeben wurden: DM und LTh. erreichen um dieselbe Zeit das Maximum ihres Ausschlags, war damit erfüllt. (Wenn man eins oder beide LTh. zusammen nur an die e i n e Seite des kleinen Manometers anschließt und für die Beobachtung eine ganz geringe Vergrößerung des Mikroskops (ca. 20fach) wählt, kann man die Kurve der Gesamtdruckerhöhung aufnehmen.) Bei dem zuletzt benutzten Versuchsgefäß wurde das Maximum der Ausschläge etwa um die 25. Sekunde erreicht.

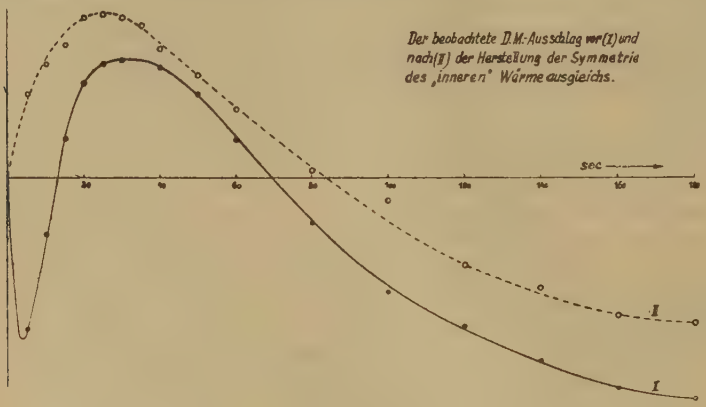


Fig. 6.

Der übrige Verlauf der DM-Kurve (vgl. Fig. 6), bei Fortsetzung der Beobachtung des Meniskus über mehrere Minuten, glich noch nicht der LTh.-Kurve (Exponentialabfall). Hier machte sich eine kleine Verschiedenheit der Abkühlungsgeschwindigkeit der Elektrolyträume bemerkbar. Diese wurde deutlich, wenn man die Elektrolytwiderstände so veränderte, daß ein kleiner Ausschlag des DM nach der anderen Seite zustande kam. Beide Null-Ausschläge waren hinter dem Maximum nicht, wie es theoretisch sein müßte, spiegelbildlich ähnlich. Dies lag wohl im wesentlichen daran, daß die Strömung im Thermostaten auch nicht ganz symmetrisch verlief, wovon man sich überzeugen konnte, wenn man das Meßgefäß um die Ver-

[1]) Die beiden von den vielen beobachteten hier wiedergegebenen DM-Kurven stellen insofern eine günstige Auswahl dar, als sie zu einer geringen Verschiedenheit der Leitfähigkeit der beiden Elektrolyträume (etwa nur 0,4 bis 0,5 %) gehören, bei der, wie schon oben erwähnt wurde, etwaige Asymmetrien im Temperaturausgleich besonders deutlich hervortreten (vgl. Kurve I). Das Maximum der Kurve II bedeutet einen Druckunterschied der beiden L. Th. von nur 0,038 mm Alkohol!

tikalachse um 180° drehte und dann ein paar DM-Kurven aufnahm. Man hätte nun versuchen können, durch Erhöhung der Tourenzahl des Rührers diese Asymmetrie zu beseitigen. Vielleicht wäre eine „kritische" Strömungsgeschwindigkeit zu erreichen gewesen, oberhalb deren die Abkühlungsgeschwindigkeit der Elektrolyträume mit ihr nicht mehr wächst. Mechanische Schwingungen einiger Apparaturteile, besonders auch des Mikroskops, die bei Erhöhung der Tourenzahl einsetzten, verhinderten die Ausführung.

Der andere Weg zur Beseitigung der Asymmetrie in der Abgabe der Jouleschen Wärme an den Thermostaten wäre wieder die Verstärkung der Wand des einen Elektrolytraums, z. B. durch eine äußere dünne Siegellackschicht, gewesen. Aus Zeitmangel wurde jedoch davon abgesehen. Man hätte an einem Erfolg auch nur prinzipielles Interesse haben können; denn der Kurvenverlauf bis zum Maximum, der allein für die Messungen wichtig ist, wäre kaum geändert worden. Außerdem schienen bei einigen DM-Kurven nach der zweiten Minute sich geringe Elektrolytströmungen bemerkbar zu machen.

3. Eichung.

Es kann nicht erwartet werden, daß der DM-Ausschlag um die 25. Sekunde nach dem Anlegen der Spannung an die Apparatur, wo er sein Maximum erreicht, ebenso groß ist wie bei unendlich schnellem Wärmeausgleich; d. h. unser Meßgefäß bedarf einer Eichung. Diese ist am besten wohl so durchzuführen, daß man die Differenz der Null-Ausschläge vor und nach einer bestimmten Änderung des Verhältnisses der Leitfähigkeit beider Seiten mißt. Es wurde die größere der untersuchten Konzentrationen ($^1/_{200}$ n KCl), weil sie leichter quantitativ zu verändern ist, dazu benutzt. Die Änderung wurde durch genaues Verdünnen (um 1—3 %) der einen Seite erreicht. Zur Kontrolle diente die Bestimmung des niederfrequenten Widerstandes mittels einer Brückenanordnung.

Hierbei bot sich außerdem die Möglichkeit, zu untersuchen, ob für eine bestimmte Energie die Größe des DM-Ausschlages von der Geschwindigkeit abhängt, mit der diese dem System zugeführt wird. Die Variation der Stromleistung wurde noch etwas größer gewählt ($\approx$ 1 : 5), als sie bei den eigentlichen Versuchen war. Jedoch wurden bei den Ausschlägen keine Unterschiede festgestellt, die außerhalb der Meßgenauigkeit lagen.

Aus ein paar Eichungen, die befriedigend übereinstimmten, ergab sich, daß das DM 63,2 % der wirklichen Verschiedenheit der beiden Elektrolytwiderstände anzeigt. Zu diesem „Eichwert" kam man auch ungefähr bei den absoluten Druckerhöhungen[1]), die die

[1]) Für die Berechnung der Druckerhöhung in den L. Th. wurden die Gesetze der idealen Gase angewandt.

LTh.-Ausschläge angeben. Allerdings stimmen diese — wegen der größeren zufälligen Meßfehler (s. w. u.) — untereinander weniger gut überein.

II. Die Energiemessung.

Es lag nahe, das „ballistische" Elektrolytthermometer (El.Th.) (1) für die Messung der Gesamtenergie zu benutzen, da ja hierbei eine Genauigkeit von 1 % genügt. Zunächst wurde versucht, einen der Elektrolyträume durch eine Kapillare zu verschließen. Diese wurde mittels eines kleinen Gummistopfens in den einen rohrförmigen Ansatz, der zum Einfüllen der Lösungen dient (Fig. 4), gesteckt, während die andere Öffnung des Elektrolytraums durch einen Korkstopfen fest verschlossen wurde. Die Quotienten aus den ballistischen Ausschlägen des DM und des El.Th. waren bei dieser Anordnung jedoch sehr schlecht reproduzierbar. Offenbar wurden die Stopfen bei der plötzlichen Volumenvergrößerung der Elektrolytflüssigkeit etwas gelockert. Möglich ist auch, daß die aufgekitteten Elektrodenbleche etwas nachgaben. Um die Anordnung beizubehalten, hätte man diese Fehler, z. B. durch Verschmelzen von Kapillare und Elektrolytgefäß usw., beseitigen müssen.

Wir zogen jedoch vor, zur Messung der Stromenergie ein El.Th. kleiner Wärmekapazität, das dem Hauptgefäß parallel geschaltet wurde, zu benutzen. Seine Form, die einer plötzlichen Druckerhöhung gewachsen ist, zeigt Fig. 7. Man füllt es zweckmäßig mit einer so dünnen Elektrolytlösung, daß sein Ohmscher Widerstand um ein Mehrfaches (ca. 5—8mal) größer als der des eigentlichen Meßgefäßes ist, um für dieses den Hauptteil der Stromleistung zur Verfügung zu haben. Daraus folgt, daß der Durchmesser der Kapillaren entsprechend klein zu wählen ist, damit der El.Th.-Ausschlag auf mindestens 1 % genau abgelesen werden kann. (In unserem Falle war das

Fig. 7.

Fassungsvermögen des El.Th. 12,30 g Wasser, der Kapillardurchmesser betrug 0,230 mm.) Außerdem ergibt sich die Notwendigkeit, bei größeren Änderungen der Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen die Lösung des El.Th. mitzuverändern. Im Falle einer Verdünnung bedeutet das Neufüllung des Kapillargefäßes, was einige Mühe macht.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die Energiemessung prinzipiell mit Hilfe der Lufthermometer möglich gewesen wäre. Dazu hätte zur Feststellung der Gesamttemperaturerhöhung (wegen der nötigen Symmetrie) an beide Reagenzgläser noch je ein kleines Manometer (U-Rohr) angeschlossen werden müssen. Dauernde kleine Schwankungen des Atmosphärendruckes verhindern aber die nötige Genauigkeit dieser Absolutausschläge. Eine andere Schwierigkeit liegt außerdem in dem Umstande, daß LTh. und DM, wie oben (unter B. I,2) ausgeführt, ihr Ausschlagmaximum zur gleichen Zeit erreichen würden.

III. Die Stromquellen.

Die ziemlich große Wärmekapazität der Elektrolytgefäße (zusammen ungefähr 85 cm^3 Wasser) einerseits und die zu untersuchenden dünnen Konzentrationen (die dünnere ergab im Meßgefäß einen Verlustwiderstand von $\approx$ 15 000 Ohm) andererseits verlangten Wechselstromquellen hoher Spannung (einige 1000 Volt) und Leistung ($\geq$ 100 Watt) wenn durch einen kurzen Stromschluß eine Temperaturerhöhung des Elektrolyten von mindestens einigen Zehnteln Grad erreicht werden sollte.

Für die Niederfrequenz erfüllte diese Forderungen die 500-Perioden-Maschine des Instituts, deren Spannung (220 Volt) auf ungefähr den zehnfachen Betrag herauftransformiert wurde. Durch Einschalten eines veränderlichen Widerstandes vor die Primärwicklung des Transformators konnte die Scheitelspannung auf der Sekundärseite (maximal ungefähr 3100 Volt) variiert und so die Niederfrequenz der jeweiligen Hochfrequenzleistung leicht angeglichen werden. Die bei der relativ kleinen Wechselzahl von 500/sec. durch Polarisation evtl. auftretenden Gegenspannungen fallen gegen die hohe „Betriebsspannung" nicht ins Gewicht.

Zur Erzeugung der hochfrequenten Wechselspannung diente eine Telefunken-Röhre der Type RS 207 g in Spannungsteilerschaltung nach Fig. 8. Die Anodenspannung lieferten zwei parallel geschaltete Gleichstrommaschinen des Instituts ($\approx$3000 Volt, 200—400mA). Die Welle dieses Senders wurde etwa zwischen 12 und 46 m variiert. Außerdem gelang es, mit der Anordnung eine Welle von $\approx$ 6 m herzustellen, während für das dazwischenliegende Gebiet (12 > .... > 6 m) die Schaltung (oder die Röhre) trotz Variation des Gitterkondensators versagte. Mittels veränderlicher induktiver Koppelung

wurde die Energie des Senders auf die Elektrolytgefäße übertragen. Bei den längeren Wellen (> 16 m) und der größeren Konzentration konnten mühelos 120—150 Watt entnommen werden, was einer Tem-

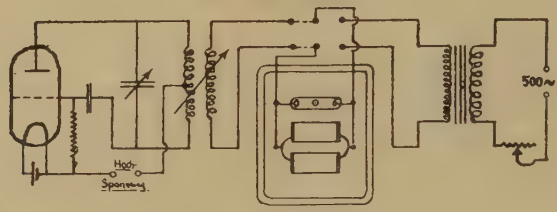


Fig. 8.

peraturerhöhung der Elektrolyträume von ca. 0,35—0,45°/sec. entspricht, während bei den kurzen Wellen und der dünneren Konzentration der Sender immerhin noch 30 — 40 Watt hergab.

IV. Der Thermostat.

Der Thermostat ist in der Deubnerschen Arbeit (1) beschrieben worden. Er gewährleistete die während einer zwei- bis dreistündigen Meßreihe hinreichende Konstanz der Temperatur auf etwa 0,01°.

V. Die Lösungen.

Die zu untersuchenden Lösungen von 0,0005 bzw. 0,005 n KCl gegen gleichleitende $MgSO_4$-Lösungen wurden durch genaues Verdünnen der 0,1 n Konzentrationen hergestellt und ihr (niederfrequentes) Leitvermögen zur Kontrolle des öfteren in einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Dabei ergab sich eine genügende Übereinstimmung (auf mindestens 1 %) mit den Kohlrausch-Werten. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser war ein Redestillat mit einer Leitfähigkeit von $1{,}0—1{,}5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Es trug also zum Leitvermögen der dünneren der untersuchten Konzentrationen nur 1,4 — 2,1 % bei. Zu den eigentlichen Messungen wurden nur frisch hergestellte Lösungen verwendet.

C. Ausführung und Auswertung einer Messung.

Nachdem am Sender eine bestimmte Welle eingestellt und durch Ausprobieren mit Spulen verschiedener Windungszahl und Variation des Kopplungsgrades eine genügend große Energieübertragung auf den Kreis, der die Elektrolytgefäße enthält, erreicht worden ist, wird mit einem kleinen Glühlampenwellenmesser oder, bei der kürzesten Welle, mit einem Lecherschen Drahtsystem die genaue Wellen-

messung vorgenommen. Der Hochfrequenz- wird die Niederfrequenzleistung angeglichen (s. B. III), was sich nach B. I,3 eigentlich erübrigt hätte. Sodann wird das Meßgefäß mit frischen Lösungen gefüllt.

Wenn der Thermostat konstant arbeitet und nach etwa einer Stunde die Temperaturgleichheit in den Elektrolyträumen und Luftthermometern herrscht, kann mit den Messungen begonnen werden. Die Temperaturgleichheit ist daran zu erkennen, daß nach der Trennung der beiden LTh. voneinander der Meniskus des DM, abgesehen von einem geringen systematischen Gang, der durch die Alkoholverdunstung zustande kommt, nicht mehr wandert. Es werden mittels einer Wippe abwechselnd die hoch- und niederfrequenten Wechselspannungen kurzzeitig (je nach der vorhandenen Leistung 1—3 sec.) an die Elektrolytgefäße gelegt. Zwischen den einzelnen Stromschlüssen muß wegen des Wärmeaustausches 20 bis 30 Minuten gewartet werden. Natürlich bleibt der Sender nicht während der ganzen Meßreihe in Betrieb. Kurz bevor er gebraucht wird, legt man die Wippe nach seiner Seite um und schaltet den Heizstrom ein (Beachtung seiner Konstanz!). Die Anodenspannung legt man nur solange an, wie der hochfrequente Stromstoß dauern soll.

Wir beobachteten das El.Th. mit einer Lupe drei- bis vierfacher Vergrößerung, während das zur Messung des DM-Ausschlags dienende Mikroskop etwa 115fach vergrößerte.

Je nach der Reproduzierbarkeit des Quotienten aus den ballistischen Ausschlägen des DM und des El.Th. legen wir die 500 Perioden und den Sender je zwei- bis viermal an die Apparatur.

Um den Anteil des Frequenzeffektes beim Widerstandsverhältnis der beiden Seiten des Meßgefäßes, der nicht von den Salzlösungen herrührt (anomale Dispersion des Glases u. dgl.) zu eliminieren, wird eine zweite Meßreihe mit vertauschten Elektrolyten aufgenommen.

Da sich nun hierbei herausstellte, daß diese „Null"-Dispersion, wie man sie auch nennen könnte, trotz der Symmetrie in Material und Bau, ziemlich beträchtlich ist, war zu befürchten, daß auch das Verhältnis der Widerstände des El.Th. und des Hauptgefäßes beim Anlegen hochfrequenter Wechselspannung bedeutend anders ausfiel als bei der Niederfrequenz, für die wir es in einer Brücke messen konnten.

Es blieb nur ein Weg übrig, diesen systematischen Fehler zu vermeiden, wenn wir die Energiemessung nicht prinzipiell ganz anders vornehmen wollten. Man mußte wegen der Frequenzabhängigkeit dieses Widerstandsverhältnisses die wirklichen Druckerhöhungen in den LTh. für einen bestimmten El.Th.-Ausschlag bei Hoch- und bei Niederfrequenz kennen. Deshalb wurden in einer dritten Meßreihe die LTh.-Absolut-Ausschläge aufgenommen. Diese Messung wurde spät abends ausgeführt, weil dann die unter B. II. schon erwähnten

störenden Schwankungen des äußeren Luftdruckes gewöhnlich am geringsten sind.

Wie ein Versuchsprotokoll aussieht und wie es ausgewertet wird, möge an einem Beispiel gezeigt werden.

Messung vom 27. August 1934.

0,005 n KCl gegen gleichleitende $MgSO_4$-Lösung.

Wellenlänge 13,4 m; t = 23,0° C.

1. Meßreihe: $MgSO_4$ links, KCl rechts.

Frequ.	DM		El. Th.		Δ DM	Δ El.Th.	‰	
H	5,00	6,70	39,9	69,9	1,70	30,0	**14,4**	
N	5,00	6,52	39,6	69,8	1,52	30,2	12,7	
H	5,00	6,79	39,7	69,6	1,79	29,9	**15,1**	H : **14,9$_2$** ‰
N	5,00	6,54	39,9	69,8	1,54	29,9	13,0	N : 12,8 ‰
H	5,00	6,88	39,9	70,7	1,88	30,8	**15,4**	
N	5,00	6,60	39,7	71,6	1,60	31,9	12,7	
H	5,00	6,84	39,9	71,3	1,84	31,4	**14,8**	

2. Meßreihe: KCl links, $MgSO_4$ rechts.

Frequ.	DM		El. Th.		Δ DM	Δ El.Th.	‰	
N	5,00	4,59	38,2	69,6	—0,41	31,4	—3,3	
H	5,00	5,80	38,6	70,0	0,80	31,4	**6,45**	
N	5,00	4,58	38,4	69,4	—0,42	31,0	—3,4	H: **6,45** ‰
H	5,00	5,78$_5$	38,4	69,0	0,78$_5$	30,6	**6,5**	N: —3,3$_8$ ‰
N	5,00	4,58	38,5	70,7$_5$	—0,42	32,2$_5$	—3,3	
H	5,00	5,80$_5$	38,5	70,2	0,80$_5$	31,7	**6,4**	

3. Meßreihe: LTh.-Ausschläge.

Frequ.	L Th.		El. Th.		Δ L Th.	Δ El.Th.	$\frac{\Delta \text{ L Th.}}{\Delta \text{ El.Th.}}$	
N	0,60	9,47	38,4	59,6	8,87	21,2	0,418	
H	0,90	9,31	38,3	56,8	8,41	18,5	**0,454**	H : **0,459$_5$**
N	0,50	9,78	38,4	60,6	9,28	22,2	0,417$_5$	N : 0,416
H	0,30	7,88	38,4	54,8	7,58	16,4	**0,462**	0,043$_5$
N	0,70	8,37	38,5	57,1	7,67	18,6	0,412	
H	0,40	7,82	38,5	55,1	7,42	16,6	**0,447**	

$R_1 = 6975$ Ohm, $R_2 = 1556$ Ohm;

also $\frac{R_2}{R_1} = 0{,}223$

(R_1 = niederfrequ. Widerstand des El.Th.
R_2 = niederfrequ. Widerstand des Hauptgefäßes.)

Zur ersten und zweiten Meßreihe: Der Quotient aus dem DM-Ausschlag und dem Ausschlag des El.Th. ergibt, mit einer Konstanten multipliziert, 63,2 % (s. B. I,3) der Verschiedenheit der Ohmschen Widerstände der beiden zylindrischen Elektrolyträume (letzte Spalte der Tab. in Promille). Wie diese Konstante aus den Dimensionen der benutzten Gefäße und dem Widerstandsverhältnis von El.Th. und Hauptgefäß sich errechnet, möge der Vollständigkeit halber kurz angegeben werden.

Da die Stromenergie (E) sich im umgekehrten Verhältnis der Ohmschen Widerstände (R) auf El.Th. und Hauptgefäß verteilt, gilt die Gleichung:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{cal_1}{cal_2}\,,\quad cal_2 = \frac{R_1}{R_2}\cdot cal_1\,.$$

Der Index 1 bezieht sich auf das El.Th., der Index 2 auf das Hauptgefäß. Führt man die Temperaturerhöhungen (Δ T) und die Wasserwerte (W) ein, so erhält man

$$\Delta T_2 = \frac{R_1}{R_2}\cdot\frac{W_1}{W_2}\cdot\Delta T_1\,.$$

Bei Berücksichtigung des Fassungsvermögens und des Kapillarquerschnitts (Kalibrierung durch Auswägen mit Hg) läßt sich ΔT_1 durch das Produkt einer Konstanten mit der Steighöhe des El.Th. (Δ El.Th.) ausdrücken. In unserem Falle ergibt sich nach Einführung der Zahlenwerte

$$\Delta T_2 = 0{,}00356\cdot\frac{R_1}{R_2}\cdot\Delta\,\text{El.Th.},$$

wenn Δ El.Th. in mm gemessen wird[1]).

Nach den Gasgesetzen beträgt für die Temperatur, bei der unsere Messungen vorgenommen wurden (23,0° C), bei der Temperaturerhöhung von 1° C die Druckzunahme 3,49 g-Gew./cm² = 4,33 Alkohol (Volumen konstant). Schließlich ist nur noch die Eichung der Okularskala des Mikroskops, mit dem der DM-Ausschlag beobachtet wird, zu berücksichtigen, um die einem bestimmten Wert des Quotienten $\frac{\Delta\,DM}{\Delta\,El.Th.}$ entsprechende Differenz der Leitfähigkeiten der beiden Seiten des Elektrolytgefäßes berechnen zu können[2]).

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die im vorstehenden angedeutete Berechnung sich eigentlich erübrigt hätte, weil ja wegen

---

[1]) Da das Widerstandsverhältnis von El. Th. und Hauptgefäß sich während der mehrtägigen Messungen ein wenig ändert, ist es hier noch allgemein durch R_1/R_2 wiedergegeben.

[2]) Zum Beispiel bedeutete $\Delta\,DM / \Delta\,El.\,Th. = 0{,}0100$ bei der zuletzt benutzten Apparatur eine Verschiedenheit der Elektrolytwiderstände von $11{,}34 \cdot R_2/R_1$ ‰.

des langsamen Wärmeausgleichs außerdem noch eine Eichung vorgenommen werden muß. Es war jedoch u. a. von Interesse zu wissen, wie schnell die ursprüngliche Temperaturerhöhung der Elektrolyträume abklingt, was ohne diese Berechnung nicht möglich gewesen wäre.

Zur dritten Meßreihe: Das Verhältnis der Ausschläge von LTh. und El.Th. (in beliebigen aus der zufälligen Größe der benutzten Skalen sich ergebenden Einheiten) entspricht für die Niederfrequenz dem in der Brücke gemessenen Widerstandsquotienten. Die Abweichung von diesem Wert, die bei Hochfrequenz auftritt, gibt also die frequenzabhängige Änderung dieses Widerstandsquotienten an.

Speziell folgt also aus der obigen Meßreihe 3, daß das Hauptelektrolytgefäß relativ zum El.Th. bei Hochfrequenz um $\frac{0{,}0435}{0{,}416} =$ 10,5 % besser leitet als bei Niederfrequenz.

In Meßreihe 1 und 2 müssen daher die Verschiedenheiten zwischen rechter und linker Seite bei Hochfrequenz durch Division mit 1,105 korrigiert werden. Das ergibt die Werte H : 13,5 ‰ in der ersten und H : 5,8 ‰ in der zweiten Meßreihe.

Die weitere Auswertung vorstehender Messungen läßt sich nun am besten zeigen, wenn man das Ergebnis jeder der beiden ersten Meßreihen in Form einer Gleichung angibt. (Zur Berücksichtigung der Eichung muß jeweils noch mit $\frac{100}{63{,}2}$ multipliziert werden.)

1. Meßreihe:

$$\text{El.-Disp.} - \text{Gefäß-Disp.} = (12{,}8 - 13{,}5) \cdot \frac{100}{63{,}2} = -0{,}7 \cdot \frac{100}{63{,}2}\ ‰$$

2. Meßreihe:

$$\text{El.-Disp.} + \text{Gefäß-Disp.} = (5{,}8 - [-3{,}3]) \cdot \frac{100}{63{,}2} = 9{,}1 \cdot \frac{100}{63{,}2}\ ‰$$

Daraus folgt:

$$\text{El.-Disp.} = 4{,}2 \cdot \frac{100}{63{,}2}\ ‰ = 6{,}65\ ‰$$

$$\text{Gefäß-Disp.} = 4{,}9 \cdot \frac{100}{63{,}2}\ ‰ = 7{,}75\ ‰$$

1. Das Leitvermögen der Magnesiumsulfatlösung ist bei der 13,4 m-Welle gegen die Niederfrequenz um 6,65 ‰ mehr gestiegen als das der Kaliumchloridlösung.

2. Es tritt deutlich „Gefäß-Dispersion" auf, die bewirkt, daß nach Abzug der Dispersion des Elektrolyten der Verlustwiderstand der rechten Seite, verglichen mit dem der linken, bei der Hochfrequenz um 7,75 ‰ kleiner ist.

D. Genauigkeitsbetrachtung.

I. Fehlerquellen.

Die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Resultate hängt im wesentlichen von den zufälligen Fehlern in den drei Meßreihen ab. Diese werden durch die Flüssigkeitsströmungen in den Elektrolyträumen, die beim Wärmeausgleich eintreten, durch ungenaue Ablesungen, vor allem des El.Th.-Ausschlags, durch die Trägheit des Manometers und dgl. hervorgerufen. Bei der Messung des LTh.-Gesamtausschlags (3. Meßreihe) stören außerdem, wie schon mehrmals erwähnt wurde, die Schwankungen des äußeren Luftdrucks. Von geringem Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Ausschläge dürften die kleinen Schwankungen des Thermostaten sein. Andere zufällige Fehler ergeben sich durch kleine Variationen des „Null"-Druckes in den LTh., ungenaue Wellenmessung, ungenaue Messung der niederfrequenten Verlustwiderstände in der Brücke, kleine Unterschiede in den Konzentrationen, kleine Veränderungen der Lage des Elektrolytgefäßes im Thermostaten, die die zum Auswechseln der Lösung erforderliche Herausnahme mit sich bringt, usw. Sie werden aber von den zuerst genannten vollkommen überdeckt.

Die wichtigsten systematischen Fehlerquellen, die uns im Laufe der Arbeit begegnet sind, haben wir zu eliminieren versucht (Veränderung des Widerstandsverhältnisses von El.Th. und Hauptgefäß und der beiden Seiten des Hauptgefäßes beim Übergang zur Hochfrequenz, Glasdispersion) oder auf ein unbedeutendes Maß beschränkt (asymmetrischer Wärmeausgleich). Eine kleine systematische Inkorrektheit steckt insofern noch in der Methode, als die Leitfähigkeitsmessungen nicht genau bei der Temperatur des Thermostaten, sondern in dem Intervall zwischen der Thermostatentemperatur und der durch die Stromwärme maximal auftretenden Temperatur des Elektrolyten vorgenommen wurden. Der dadurch entstehende Fehler liegt, bei den vorkommenden kleinen Temperaturerhöhungen ($\leqq$0,5—0,6° C), sicher vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen. Systematisch nach einer Seite wirkt sich auch die evtl. Ungenauigkeit des Eichwertes aus (s. w. u.). Die durch die Alkoholverdunstung entstehende Wanderung des Manometermeniskus, die sich dem DM-Ausschlag überlagert, ist kleiner als die Ablesegenauigkeit.

II. Fehlergrenzen.

Die Einzelmessung der Verschiedenheit der Verlustwiderstände der beiden Elektrolyträume (1. und 2. Meßreihe) hat, bezogen auf die Ausgangswiderstände, im Durchschnitt einen mittleren Fehler von $0.3 \cdot \frac{100}{63{,}2}$ ‰ $\approx$ 0,5 ‰ (die oben wiedergegebenen Meßreihen können etwa als Beispiel durchschnittlicher Genauigkeit gelten), so daß wir

bei dem aus drei bis vier Messungen gebildeten Mittel mit einer Genauigkeit von 0,17 $\cdot \frac{100}{63{,}2} \approx 0{,}27$ ‰ rechnen können. In der dritten Meßreihe sind die einzelnen Meßwerte mit einem mittleren Fehler von 1,4 % behaftet, der Mittelwert ist also auf ungefähr 0,8 % genau.

Nach der Fehlertheorie ergibt sich aus diesen Daten für das Resultat ein mittlerer Fehler von 0,5 ‰ der Ausgangsleitfähigkeit. Nicht berücksichtigt ist hierbei, daß die Eichung auch eine gewisse Unsicherheit hat, die maximal 2—2,5 % des „Eichwertes" betragen kann, so daß wir für diesen (63,2 ± 1,5) % anzusehen hätten. Bei dem größten Effekt, den wir gemessen haben (knapp 20 ‰), kommt dadurch eine Ungenauigkeit von 0,5 ‰ hinzu. Der mittlere Fehler der Ergebnisse erhöht sich somit auf etwa **0,7 ‰**.

E. Die Versuchsergebnisse.

Bei der Berechnung des Frequenzeffektes, der nach der neuen Elektrolyttheorie (2, 3) zu erwarten ist, kommt man etwas in Verlegenheit, weil schon die niederfrequenten theoretischen Aequivalentleitfähigkeiten von $MgSO_4$ von den experimentell gefundenen Werten deutlich abweichen, (während bei KCl bei den untersuchten Konzentrationen genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden ist). Z. B. erhält man bei der Konzentration von $MgSO_4$, die die Angleichung an die spezifische Leitfähigkeit von 0,0005 n KCl ergab, 120,3 als theoretischen, während 116,0 der experimentelle Wert der Aequivalentleitfähigkeit ist (23,0° C). Bei der der 0,005 n KCl aequivalenten $MgSO_4$-Lösung sind die Unterschiede noch beträchtlicher: 99,95 gegen 90,1 (vgl. auch die Anm. am Schluß dieses Abschnittes).

Die Kurven der Fig. 9 stellen die theoretischen Differenzeffekte von $MgSO_4$ gegen (niederfrequent) gleichleitende KCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz[1]) dar; die angegebenen Konzentrationen sind aus der Leitfähigkeit berechnet. Die Resultate unserer

---

[1]) Es ist aufgetragen $[(\Lambda_\omega - \Lambda_0) - (\Lambda'_\omega - \Lambda'_0)] \cdot \frac{1000}{\frac{1}{2}(\Lambda_\omega + \Lambda'_\omega)}$ oder da $\Lambda_0 = \Lambda'_0$: $1000 \cdot \frac{\Lambda_\omega - \Lambda'_\omega}{\frac{1}{2}(\Lambda_\omega + \Lambda'_\omega)}$, genau, was bei den Versuchen gemessen wurde (ungestr. Λ gelten für $MgSO_4$, gestr. Λ' für KCl in der üblichen Nomenklatur (3)). Der Unterschied zwischen dieser und der häufigeren Darstellung: $1000 \frac{\Lambda_\omega - \Lambda'_\omega}{\Lambda_0}$ ist gering. Er beträgt bei den größten theoretischen Werten des untersuchten Bereichs knapp 0,5 ‰.

Untersuchungen sind durch Kreise[1]) bzw. Kreuze wiedergegeben. Sie zeigen systematische Abweichungen von den theoretischen Kurven und bestätigen damit qualitativ die Ergebnisse einiger früherer Arbeiten, besonders die von Deubner (1). Hiermit ist auch, teilweise wenigstens, ein quantitativer Vergleich möglich: Bei der von ihm untersuchten $MgSO_4$-Konzentrationen von 0,00025 Mol/Ltr. findet er in dem

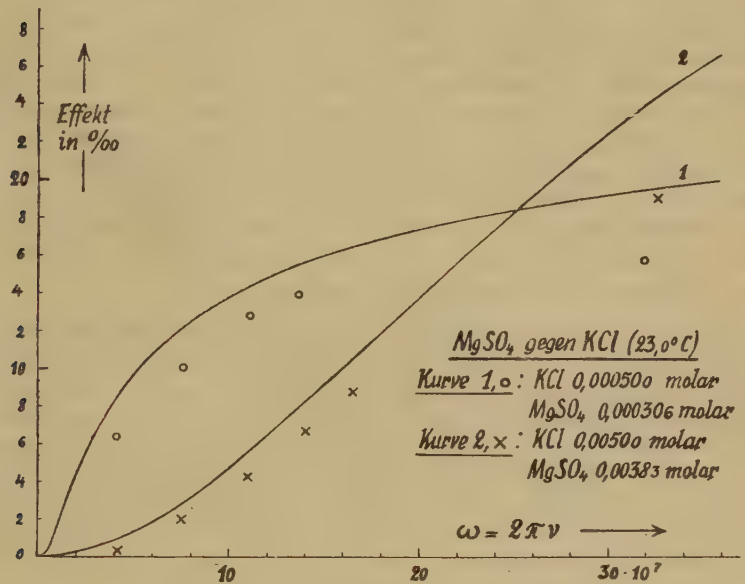


Fig. 9.

Frequenzintervall von $7—14 \cdot 10^7$ (Wellenlänge 27—13,5 m) eine Abweichung von etwa 1 ‰ von den theoretischen Kurven. In demselben Intervall ergibt sich bei unseren Versuchen für die etwas größere Konzentration von $\approx$ 0,00031 Mol/Ltr. eine Abweichung von ungefähr 1,8 ‰, d. i. innerhalb der Meßfehler eine befriedigende Übereinstimmung. Ebenso können die Messungen von H. Sack und seinen Mitarbeitern (4) und eine frühere Deubnersche Arbeit (5) zum Vergleich herangezogen werden, die bei diesen Konzentrationen durchschnitt-

[1]) Der Meßpunkt der Kurve 1, der zu $\omega = 13{,}7 \cdot 10^7$ gehört, ist ganz zum Schluß, mit wesentlich anderem Verhältnis der Verlustwiderstände El. Th. : Hauptgefäß aufgenommen worden, nachdem inzwischen erst sämtliche Punkte der Kurve 2 gemessen worden waren. Wie man sieht, paßt er sich den übrigen zur gleichen Kurve gehörigen Punkten gut an. Diese Tatsache verdient deshalb hervorgehoben zu werden, weil sie die Zuverlässigkeit der Methode erkennen läßt.

lich auch etwas kleinere Effekte liefern, als sie die Theorie verlangt. Aufschlußreich sind die Meßpunkte, die zu unserer Kurve 2 ($MgSO_4$ 0,0038 Mol/Ltr.) gehören. Sie entfernen sich mit zunehmender Frequenz ganz allmählich von der theoretischen Kurve: bei $\omega = 4{,}1 \cdot 10^7$ beträgt die Abweichung nur 0,6 ‰, bei $\omega = 16{,}5 \cdot 10^7$ hat sie schon 1,7 ‰ erreicht, während der Punkt, der zur 5,8 m-Welle ($\omega = 32{,}6 \cdot 10^7$) gehört, sogar 5,3 ‰ von dem theoretischen Wert verschieden ist.

Nimmt man zu den Arbeiten der genannten Autoren und zu der vorliegenden die Meßergebnisse von H. Zahn, M. Wien und ihren Mitarbeitern (6—12) hinzu, die eine Wiederabnahme der Abweichungen 1. bei höheren Konzentrationen und 2. bei noch kürzeren Wellen ($\approx$ 1 m) erkennen lassen, so liegt die Vermutung nahe, daß bis zu Aequivalentkonzentrationen von etwa 0,01 bei den hier untersuchten Salzen der die Leitfähigkeit herabsetzende Relaxationseffekt in der nach der Theorie zu erwartenden Größe zwar vorhanden ist, daß er aber etwas langsamer mit der Frequenz abnimmt, als es die $\overline{\chi}$-Funktion der Debye-Falkenhagenschen Theorie vorschreibt.

Bei Aequivalentkonzentrationen über 0,01 sind dagegen die bisher vorliegenden experimentell gefundenen Effekte (z. B. 10, 12) größer als die theoretischen. Wien (10) schlägt deshalb vor, an Stelle der „Anfangsrelaxationszeit" die „Endrelaxationszeit" (mit der wahren D.K. [Dielektr. Konst.] der Lösung und der wahren Leitfähigkeit, wie sie bei langsamen Schwingungen wirksam sind) in die Theorie einzuführen. Dadurch wird eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreicht, wie aus seiner Arbeit und der von Wenk (12) hervorgeht.

Anmerkung: Die Theorie nimmt die Abnahme der niederfrequenten Aequivalentleitfähigkeit proportional der Wurzel aus der Konzentration an (von Kohlrausch experimentell gefundenes Gesetz). Daß dies, auch bei den dünneren Konzentrationen, nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit darstellt[1]), sieht man deutlich, wenn man sich die „Konstante" α^* der Gleichung

$$\Lambda^* = \Lambda^*_\infty - \alpha^* \sqrt{\gamma^*}$$

(Λ^* = Aequival.Leitf. im stationären Fall, Λ^*_∞ = Aequival.Leitf. bei unendl. Verdünnung, γ^* = Konzentration in Grammaequival./Liter) mit Hilfe der empirischen Aequivalentleitfähigkeitswerte für verschiedene Konzentrationen berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung für die beiden in dieser Arbeit untersuchten Salze gibt die folgende Tabelle wieder (18° C):

---

[1]) Empirische Erweiterung der theoretischen Formeln z. B. von Shedlovsky (13).

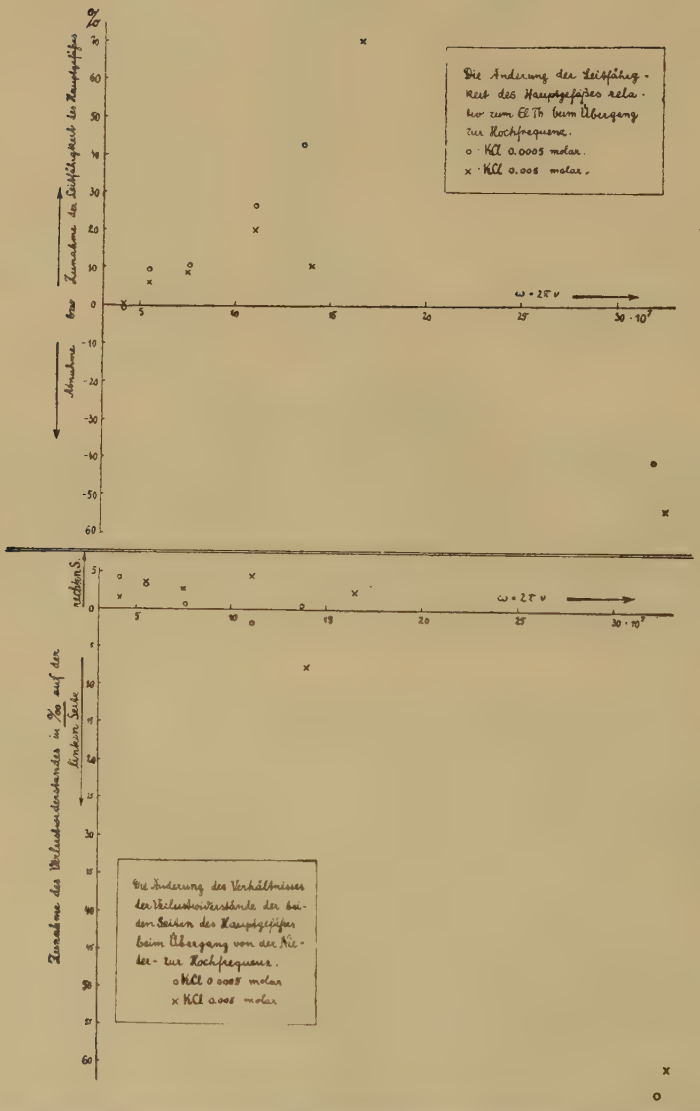
γ^* i. Äqu./Ltr.	α^* f. KCl	α^* f. $^1/_2$ $MgSO_4$
1.10^{-4}	100	410
2.	91,9	424
5.	89,4	438
1.10^{-3}	88,5	449
2.	85,0	445
5.	80,6	418
1.10^{-2}	77,0	378
2.	71,4	328
5.	63,9	255,5
1.10^{-1}	57,2	203,2
2.	49,4	158,6
5.	39,2	—
1.	31,8	85,1

F. Nebenbeobachtungen.

Es bleiben noch die frequenzabhängigen Widerstandsverhältnisse: linke Seite zur rechten Seite des Elektrolytgefäßes und El.Th. zum Hauptgefäß zu besprechen, die einerseits durch Vertauschung der Elektrolyte in den beiden Seiten des Meßgefäßes und andererseits durch die Messung der absoluten Druckerhöhungen in den LTh. als systematische Fehlerquellen eliminiert werden mußten. Auf Seite 26 sind diese „Nebenbeobachtungen" in graphischer Darstellung wiedergegeben.

Es fällt sofort auf, daß für b e i d e untersuchten Elektrolytkonzentrationen, die (bei KCl) im Verhältnis 1 : 10 stehen, die Abhängigkeit dieser Widerstandsverhältnisse von der Frequenz wenigstens größenordnungsweise gleich ist. Diese Tatsache macht es unmöglich, die anomale Dispersion des Glases als Hauptursache für diese Beobachtungen anzunehmen. Denn dann müßte bei der größeren Konzentration ihr relativer Anteil an der Stromleistung kleiner werden.

Nicht ganz abwegig dagegen erscheint mir, die Änderung des Widerstandsverhältnisses, zumindest des von El.Th. und Hauptgefäß, als Resonanzerscheinung in den beiden Verzweigungen, die die Elektrolytgefäße enthalten, zu deuten. Die Zuleitungen zu den beiden Gefäßen waren nicht so, wie sie in Fig. 8 aus zeichnerischen Gründen dargestellt sind, sondern verliefen schon von der Wippe an getrennt, so daß nicht nur die Kapazitäten, sondern auch die Selbstinduktionen dieser Stromzweige etwas voneinander verschieden gewesen sein können. Diese Erklärung liegt auch deswegen nahe, weil das Verhältnis der Leitfähigkeiten beim Übergang zur Hochfrequenz sich einmal zugunsten des El.Th., das andere Mal zugunsten des Hauptgefäßes ändert.



Leider enthält die zweite Hälfte des untersuchten Frequenzintervalles, wegen der früher erwähnten Schwierigkeiten mit dem Sender, nur je einen Meßpunkt, was besonders in diesem Zusammenhang als nachteilig empfunden wird.

G. Schlußbemerkungen.

Abschließend sei die benutzte Methode noch einer kurzen Kritik unterzogen.

Wegen der kleinen Effekte sind bei Messungen, wie sie hier beschrieben worden sind, die Fehlergrenzen möglichst klein zu halten. Bei der Tatsache, daß drei verschiedene Meßreihen zusammen erst einen „Meßpunkt" ergaben, ist die erreichte Genauigkeit von 0,7 ‰ befriedigend. Dem steht als Nachteil der große Zeitaufwand gegenüber: An einem Tage konnte nur ein einziger Punkt aufgenommen werden, wenn auch, wegen der häufigen Meßpausen, die Anstrengung des Auges nicht so groß war wie etwa bei der anderen kalorimetrischen Methode von Deubner (1).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man durch Ausbildung des Hauptgefäßes zum El. Th. eine bedeutende Verbesserung bez. der Genauigkeit und der Meßgeschwindigkeit erreichen kann; weil sich dann die 3. Meßreihe erübrigt. Bei sorgfältiger Eichung der Apparatur dürften so die Fehlergrenzen auf etwa 0,3—0,4 ‰ herabzusetzen sein. Die Durchführbarkeit dieser Anordnung ist wohl wegen der plötzlichen Druckerhöhung (Lockerung der Kittung u. dgl., vgl. B. II) nur mit weiter Kapillare möglich, so daß der Meniskus dieses Thermometers mit einem Mikroskop beobachtet werden muß.

H. Zusammenfassung.

1. Es wird der Bau eines Elektrolytgefäßes für die Deubnersche Differential-Luftthermometer-Methode beschrieben. Da sich herausstellte, daß der Wärmeausgleich in diesem Gefäß stets etwas asymmetrisch verlief, wurde versucht, seine Symmetrie „künstlich" herzustellen. Die Eichung der Apparatur erfolgt durch Änderung des Widerstandsverhältnisses der beiden Seiten des Meßgefäßes um bekannte Bruchteile. Die dem System zugeführte Energie wird mittels eines zum Hauptgefäß parallel geschalteten Elektrolytthermometers gemessen.

2. Es treten bei der Versuchsanordnung systematische Fehlerquellen auf, die aber eliminiert werden können. Die Abschätzung der Fehlergrenzen ergibt für die Meßergebnisse eine Genauigkeit von 0,7 ‰.

3. Als Meßbeispiel werden die beobachteten Differenzeffekte von $MgSO_4$- gegen gleichleitende KCl-Lösungen (0,0005 und 0,005 normal) in Abhängigkeit von der Frequenz (Wellenlängen: 6 m und 12—46 m) mitgeteilt. Sie weichen etwas von den theoretischen Kurven ab und bestätigen damit frühere Messungen.

4. Nebenbeobachtungen werden diskutiert, und eine kleine Verbesserung der Versuchsanordnung, die Zeit- und Genauigkeitsgewinn verspricht, wird vorgeschlagen.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin. Die Anregung dazu gab Herr Dr. A. Deubner, dem ich für sein unermüdliches Interesse und manch wertvollen Ratschlag sehr zu Dank verpflichtet bin.

Den Direktoren des Instituts, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. W. Nernst und Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt, danke ich für die freundliche Überlassung der zur Durchführung der Untersuchung benötigten Apparate.

Literaturverzeichnis.

1. A. Deubner: Physikal. Zeitschr. **33**, 223, 1932.
2. P. Debye und H. Falkenhagen: Physikal. Zs. **19**, 401, 1928.
3. H. Falkenhagen: Elektrolyte, Verl. S. Hirzel, Leipzig 1932.
4. B. Brendel, O. Mittelstaedt u. H. Sack: Physikal. Zs. **30**, 576, 1929.
5. A. Deubner: Annalen der Phys. **5**, 305, 1930.
6. H. Zahn: Zs. f. Physik, **51**, 350, 1928.
7. H. Rieckhoff u. H. Zahn: Zs. f. Physik, **53**, 619, 1929.
8. H. Rieckhoff: Ann. d. Physik, **2**, 577, 1929.
9. M. Wien: Physikal. Zs. **31**, 793, 1930.
10. M. Wien: Ann. d. Physik, **11**, 429, 1931.
11. O. Neese: Ann. d. Physik, **8**, 929, 1931.
12. P. Wenk: Ann. d. Physik, **17**, 679, 1933.
13. Th. Shedlovsky: Journ. Amer. Soc. **54**, 1405, 1932.

Lebenslauf.

Ich, Robert Schwetzke, Sohn des Malermeisters Julius Schwetzke, wurde am 23. September 1908 in Drossen (Neumark) geboren. Nach 7jährigem Besuch der Volks- und Mittelschule meiner Heimatstadt kam ich auf die dortige Aufbauschule, an der ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ablegte. Ich widmete mich dem Studium der Mathematik und Physik an der Universität Berlin. Hier verbrachte ich meine sämtlichen Studiensemester mit Ausnahme eines, in dem ich in Rostock immatrikuliert war. Ich war als Werkstudent vielseitig beschäftigt, u. a. in der Industrie (Osram G. m. b. H.).

Während des Wintersemesters 1931/32 begann ich die experimentellen Arbeiten für meine Dissertation und beendete sie am Ende des Sommersemesters 1934.